

1,8proz. Phosphorsäure mit 1,4 l Aceton, die niedrig schmelzende Modifikation durch spontane Kristallisation aus einer Lösung von 1,0 g Adenosin „Merk“ (Fp = 227–230 °C) in 5 ml 6,9proz. Phosphorsäure gewonnen wurde.

Die Infrarotspektren (vgl. Bild 1) zeigen im ganzen Spektralbereich von 2–15 μ starke Unterschiede. Das kann so gedeutet werden, daß bei den Salzen verschiedene basische Gruppen des Purin-Kerns als Kation fungieren, verursacht durch die zahlreichen Tautomerie- und Isomeriemöglichkeiten. Das gesamte Schwingungsbild der Molekeln einschließlich der Struktur der OH- bzw. NH-Gruppen ist in den Salzen verschieden.

Überdies wurden von den beiden Modifikationen unter Verwendung eines Zählrohr-Interferenzgoniometers und Fe-gefilterter

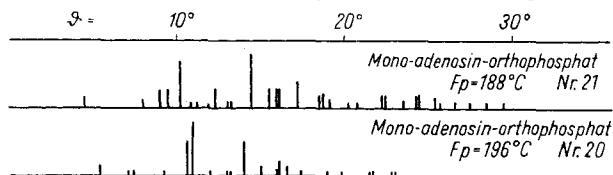


Bild 2. Röntgendiagramme

Co-K α -Strahlung die in Bild 2 schematisch wiedergegebenen Röntgendiagramme erhalten. Sie zeigen, daß sich beide Substanzen auch in ihrem Kristallgitter erheblich unterscheiden.

Eingegangen am 27. Juni 1956 [Z 358]

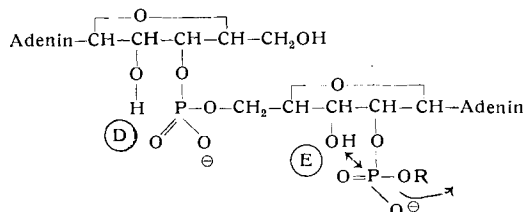
Über die Hydrolyse von Ribonucleinsäuren mit Anionenaustauschern

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. W. MATTHAEUS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Unsere Untersuchungen über die Hydrolyse von Ribonucleinsäuren mit verschiedenen Metallhydroxyden, die je nach Metall und Hydrolysenbedingungen die präparative Darstellung von Nucleosiden, Nucleotiden, Dinucleosidphosphaten oder Di- bis Oligonucleotiden ermöglichen¹⁾, legten nahe, auch die Wirkung von Anionenaustauschern auf die Hydrolyse von Ribonucleinsäuren zu untersuchen. Wir fanden, daß man beim Erhitzen von Ribonucleinsäure-Suspensionen mit OH⁻-beladenen Amberliten auf 80 °C je nach der Basizität der verwandten Austauscher ganz verschiedene Produkte erhalten kann: Mit dem stark basischen Amberlite IRA 401 erhält man praktisch nur Mononucleotide, mit dem schwach basischen IR 4 B vorwiegend Oligonucleotide und mit dem Austauscher IRA 411 mittlerer Basizität neben etwas Adenin und Guanin hauptsächlich Mono- und Dinucleotide. Die Substanzen bleiben am Austauscher haften und werden durch Ameisensäure eluiert, sodann durch Austauschchromatographie und Papierelektrophorese im Acetat- und Borat-Puffer getrennt bzw. identifiziert.

Die Diadenylsäure-Fraktion erschien in vier getrennten Gipfeln bei der Austauschchromatographie. Wir vermuten, daß es sich bei diesen vier Fraktionen um die vier möglichen isomeren Diadenylsäuren handelt, die sich jeweils durch eine Isomerie an C₂' und C₃' unterscheiden. Während die Isomerie an der endständigen Phosphat-Gruppe (E) ohne weiteres verständlich ist, da sich die Abspaltung des endständigen Nucleotid-Restes stets unter 2',3'-Isomerisierung vollzieht²⁾, ist die Isomerisierung an der Phosphorsäure-Diester-Bindung (D) nur durch eine innere Umesterung am Austauscher möglich.

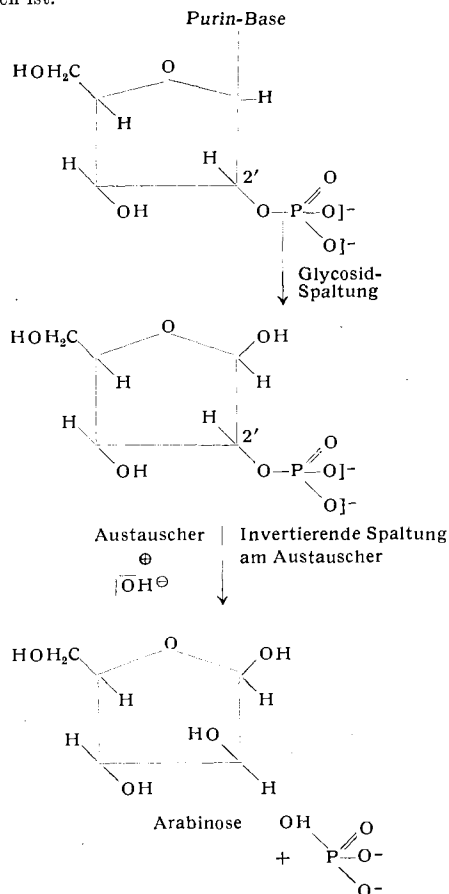


Neben Guanin und Adenin entstehen bei der Austauscherhydrolyse auch Zuckerphosphate: Ribose-2-phosphat, Ribose-3-phosphat und ganz geringe Spuren von Ribose-5-phosphat.

¹⁾ K. Dimroth u. L. Jaenicke, Liebigs Ann. Chem. 566, 206 [1950]; K. Dimroth, L. Jaenicke u. J. Vollbrechtshausen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 289, 71 [1952]; L. Jaenicke, K. Dimroth u. D. Jaenicke, 11. Congrès Internat. de Biochimie, Paris 1952; K. Dimroth u. H. Witzel, G. Neubauer u. H. D. Matheka, diese Ztschr. 67, 518 [1955].

²⁾ D. M. Brown, D. I. Margrath, A. H. Neilson u. A. R. Todd, Nature [London] 177, 1124 [1956].

Weiterhin haben wir auch Pentosen gefunden, und zwar nur Xylose und Arabinose, nicht jedoch Ribose. Das bedeutet, daß die Austauscherhydrolyse der Ribosephosphate unter Waldenscher Umkehr verläuft. Eine solche invertierende Hydrolyse findet aber niemals bei der Hydrolyse der noch mit den Nucleobasen verbundenen Ribose-phosphorsäureester statt, wahrscheinlich weil durch den β -glykosidisch verbundenen Basenrest ein Hydroxylionen-Angriff von der Rückseite aus sterischen oder elektrostatischen Gründen unmöglich ist.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Zellstoffabrik Waldhof für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 7. Juli 1956 [Z 362]

Dinucleosidphosphate durch Wismut-katalysierte Hydrolyse von Ribonucleinsäuren

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. H. WITZEL

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Wismuthydroxyd kann Ribonucleinsäuren unter geeigneten Bedingungen zu Dinucleosidphosphaten hydrolysieren¹⁾. Während es uns früher nicht gelang, sämtliche durch Kombination der verschiedenen Basen Adenin, Guanin, Cytosin und Uracil möglichen 16 Isomeren zu isolieren, konnten wir jetzt alle, wenn auch in recht verschiedenen Mengen, auffinden und zum größten Teil rein isolieren. Damit ist nachgewiesen, daß in Ribonucleinsäuren sämtliche Basenkombinationen vorkommen können.

A-P-A	G-P-A	C-P-A	U-P-A
A-P-G	G-P-G	C-P-G	U-P-G
A-P-C	G-P-C	C-P-C	U-P-C
A-P-U	G-P-U	C-P-U	U-P-U

A, G, C und U bedeuten die vier Nucleoside, P den Phosphat-Rest; das zuerst genannte Nucleosid ist an 3', das zweite an 5' mit dem Phosphat-Rest verbunden.

Wir konnten darüber hinaus noch ein zweites Isomeres der Konstitution A-P-C isolieren. Beide Isomeren liefern bei der Hydrolyse mit Natronlauge ein 2'-3'-Gemisch der Adenylsäuren und

¹⁾ K. Dimroth, H. Witzel, G. Neubauer u. H. D. Matheka, diese Ztschr. 67, 518 [1955].